

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-214124

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

H05B 3/14

(21)Application number : 10-018838

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.01.1998

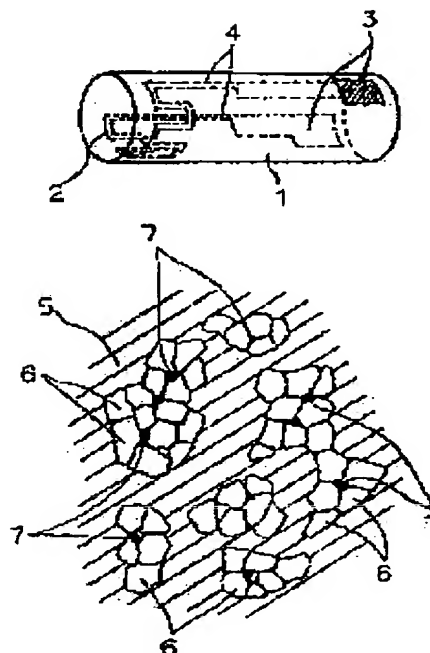
(72)Inventor : UCHIMURA HIDEKI

## (54) CERAMIC HEATER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ceramic heater of silicon nitride in which resistance of a heat generation body is not changed even if it is heated to a high temperature under oxidizing atmosphere, excellent in durability.

**SOLUTION:** In a ceramic heater having an insulation substrate 1 having a silicon nitride crystal phase as a main phase, a heat generation body 2 embedded in the insulation substrate 1, and an electrode part 3 which is connected with the heat generation body 2 and is formed on the surface of the insulation substrate 2, the heat generation body 2 is formed by a sintered body which includes a main phase 5 made of at least one kind of substance selected from W, Mo, Ta or a group of carbides, a silicon nitride phase 6, and a rare earth element oxide-silicon oxide crystal phase 7 such as disilicate with densed porosity to 10 volume % or less.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-214124

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 5 B 3/14

識別記号

F I

H 0 5 B 3/14

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-18838

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月30日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町 6 番地

(72) 発明者 内村 英樹

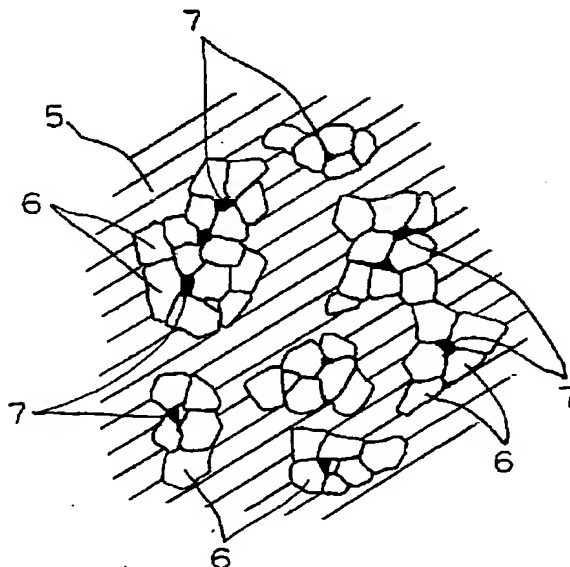
鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 セラミックヒータ

(57) 【要約】

【課題】 酸化性雰囲気中での高温加熱においても発熱体の抵抗変化のない耐久性に優れた窒化ケイ素質のセラミックヒータを提供する。

【解決手段】 窒化ケイ素結晶相を主相とする絶縁性基板 1 と、絶縁性基板 1 中に埋設された発熱体 2 と、発熱体 2 と接続され絶縁性基板 2 表面に形成された電極部 3 を有するセラミックスヒータにおいて、発熱体 2 を、W、Mo、Ta もしくはその炭化物の群から選ばれる少なくとも 1 種からなる主相 5 と、窒化ケイ素相 6 と、ダイシリケートなどの希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相 7 を含み、且つ気孔率が 10 体積%以下に緻密化した焼結体によって形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化ケイ素結晶相を主相とする絶縁性基板と、該絶縁性基板中に埋設された発熱体と、該発熱体と接続され前記絶縁性基板表面に形成された電極部を有するセラミックヒータにおいて、前記発熱体が、W、Mo、Taもしくはその炭化物の群から選ばれる少なくとも1種からなる主相と、窒化ケイ素相と、希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相を含み、且つ気孔率が10体積%以下であることを特徴とするセラミックヒータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般家庭用、電子部品用、産業機械用および自動車用等の種々の分野に利用しうる、窒化ケイ素質焼結体を絶縁基板とするセラミックヒータにおける発熱体の改良に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来から、窒化ケイ素質焼結体は、耐熱性、耐熱衝撃性等に優れることから急速昇温可能で、耐久性に優れるセラミックヒータの絶縁性基板材料として有望視されており、グローブラグ等をはじめとする各種ヒータ用絶縁材料として用いられている。

【0003】このようなセラミックヒータは、通常、未焼成の窒化ケイ素質セラミック成形体基板に、W等の導電性粉末に対して窒化ケイ素粉末などの絶縁性粉末を適量配合して抵抗調整された発熱体用ペーストを所定の発熱体パターンに印刷した後に、同時焼成して作製される。この時の焼成方法としては、低温で且つ緻密質な焼結体が得られることからホットプレス法が一般的に採用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、セラミックヒータの焼成方法として従来から用いられるホットプレス法では、簡単形状のみ作製可能であるために、焼成後に研削加工が必要となるために、製品のコストを高める大きな要因となっていた。

【0005】また、窒化ケイ素質焼結体の焼成方法としては、ホットプレス法以外の方法として、常圧焼成法、窒素ガス加圧焼成法などが知られているが、常圧焼成法では、1800℃以上の高温で焼成すると、窒化ケイ素が分解するために高温での焼成ができず、その結果、高温特性に優れたセラミックヒータを作製することは困難である。

【0006】これに対して、窒素ガス加圧焼成法は、窒素ケイ素の分解を抑制しながら高温での焼成が可能であることから、高温発熱性を有するセラミックヒータの製造には好適であると考えられる。

【0007】しかしながら、窒素中、常圧焼成法によって、絶縁性基板と発熱体とを同時焼成すると、発熱体が絶縁性基板と化学反応をおこし、セラミックヒータ自体の耐久性を損ねるといった問題があった。特に、ヒータ

としての耐酸化特性とともに発熱体特性との両立を図ることが難しいものであった。

【0008】従って、本発明は、酸化性雰囲気中での高温加熱においても発熱体の抵抗変化のない耐久性に優れた窒化ケイ素質のセラミックヒータを提供することを目的とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、セラミックヒータの高温での耐酸化特性および耐久性を高めるためには、セラミックヒータにおける発熱体の組織を細かく制御することが必要であるとの知見に基づき検討を重ねた結果、発熱体の種類、添加物のみならず、発熱体における主相以外の結晶相を特定することにより上記目的が達成されることを見出した。

【0010】即ち、本発明のセラミックヒータは、窒化ケイ素結晶相を主相とする絶縁性基板と、該絶縁性基板中に埋設された発熱体と、該発熱体と接続され前記絶縁性基板表面に形成された電極部を有するセラミックヒータにおいて、前記発熱体が、W、Mo、Taもしくはその炭化物の群から選ばれる少なくとも1種からなる主相と、窒化ケイ素相と、希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相を含み、且つ気孔率が10体積%以下であることを特徴とするものである。

【0011】また、本発明のセラミックヒータは、前記発熱体の主相によって網目状組織（ネットワーク組織）が形成され、前記窒化ケイ素相が前記網目状組織間に平均粒径が10μm以下の粒子として存在することを特徴とするものである。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明のセラミックヒータは、図1の概略斜視図に示すように、絶縁性基板1は、窒化ケイ素結晶相を主相とする窒化ケイ素質焼結体からなり、絶縁性基板1の内部には、発熱体2が埋設されている。また、絶縁性基板1の表面には、一対の電極部3が設けられ、発熱体2とリード部4を経由して電氣的に接続されている。

【0013】本発明によれば、発熱体2は、組織的に、図2に示すように、W、Mo、Taもしくはその炭化物の群から選ばれる少なくとも1種からなる主相5と、窒化ケイ素相6と、希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相7を含むものである。図2によれば、主相5によりネットワーク組織が形成され、その組織間に窒化ケイ素相6が存在し、さらにその窒化ケイ素相6の粒界に希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相7が分散して存在している。

【0014】特に、発熱体2中に、希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相7を析出させることによりセラミックヒータとしての耐久性を高めることができる。希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相としては、RE、Si、O、のダイシリケート結晶相や、RE、SiO<sub>2</sub>で表され

るモノシリケート結晶相等が挙げられる。なお、化学式中、REはいずれも希土類元素である。

【0015】この希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相は、高温酸化性雰囲気中において非常に安定性に優れた化合物であり、かかる結晶相を析出させることにより発熱体の高温での耐酸化性を向上し、ヒータの耐久性を高めることができるのである。

【0016】また、希土類元素酸化物、酸化ケイ素は、非晶質相として存在すると、熱膨張係数が増大する結果、耐久性が劣化するのに対して、希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相は、熱膨張係数が主相と近似していることも耐久性に優れた大きな要因である。

【0017】上記の希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相の析出は、発熱体中の希土類元素酸化物( $RE_2O_3$ )と、酸化ケイ素( $SiO_2$ )との割合によって制御することができ、 $SiO_2/RE_2O_3$ で表されるモル比を2以上とすることにより希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相の析出を促進することができる。

【0018】なお、上記モル比が2よりも小さい、即ち、 $SiO_2$ 量が少ないと、焼結性が低下し発熱体の緻密化が阻害されるとともに、非晶質化してしまうために、ヒータの耐久性を損ねてしまう。なお、上記モル比が5よりも大きいと緻密化が阻害され、耐久性が劣化するため、 $SiO_2/RE_2O_3$ で表されるモル比は、2~5の範囲が望ましい。

【0019】さらに、本発明によれば、この希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相中には、若干量の窒素が固溶していることが望ましい。これは、結晶格子中の窒素原子が希土類元素、ケイ素元素の拡散を抑制し、マイグレーションを抑制する作用を有する。

【0020】なお、本発明における希土類元素としては、Y、Er、Yb、Lu、Sm等が挙げられる。室温特性は有意差はないが、高温特性は生成する粒界相の融点に依存する。生成するダイシリケートの融点から判断するとLu、Yb、Erが好ましい。

【0021】また、本発明における発熱体中の前記主相において、ケイ化率が50%以下であることが望ましい。これは、発熱体と絶縁性基板である窒化ケイ素との反応を意味するものであり、そのケイ化率が50%を越え、ケイ化物が主相となる結果、このケイ化相は熱膨張率が大きいために、熱膨張差による応力によってクラックや断線などの不具合が生じやすくなるためである。

【0022】また、本発明における発熱体は、前記主相によってマトリックスが形成され、窒化ケイ素相がネットワーク組織中に平均粒径が10 $\mu m$ 以下、平均粒径5 $\mu m$ の粒子として存在することが望ましい。窒化ケイ素相が、微細にかつ均一に分布することで、発熱体の主相も相対的に微細かつ均一にネットワーク組織を形成することができるために、発熱体の不均一による局所的な熱

膨張差が発生するのを抑制することができるために、セラミックヒータのオン-オフの急激な昇降温による熱膨張差に起因する応力の発生を緩和しセラミックヒータの耐久性を高めることができる。

【0023】また、発熱体中に、ボイドが存在すると、ボイド中に存在するガスがヒータのオン-オフ時の急激な温度変化により、発熱体に熱応力を発生させるために耐久性を劣化させてしまう恐れがある。従って、発熱体中の気孔率が10体積%以下、特に5体積%以下が好ましい。

【0024】なお、本発明における発熱体は、組成上、W、Mo、Taもしくはその炭化物の群から選ばれる少なくとも1種からなる主相を40~90体積%、窒化ケイ素、希土類元素および酸化ケイ素からなる窒化ケイ素成分を10~60体積%の割合で含有するものである。

【0025】また、窒化ケイ素成分中においては、窒化ケイ素が60~90モル%、希土類元素酸化物が2~10モル%、酸化ケイ素が5~30モル%の割合からなるのが適当である。

【0026】これは、前記主相が40体積%よりも少ないと、主相によるネットワーク化が不十分となり通電ができなくなり、90体積%よりも多いと、絶縁性基板との熱膨張差の緩和ができなくなり、絶縁性基板との熱膨張差により発熱体にクラックや断線が生じるためである。

【0027】また、窒化ケイ素成分中において、希土類元素酸化物および酸化ケイ素量が上記範囲よりも少ないと、発熱体の焼結性が低下し、逆に上記範囲よりも多いと余剰の $SiO_2$ 分によってマイグレーションが助長されてしまうためである。

【0028】一方、本発明における絶縁性基板は、ヒータによる高温加熱時の耐酸化性を高める上では、前述した発熱体とともに、絶縁性基板も高温での耐酸化性に優れた絶縁性材料から構成されることが望ましい。

【0029】かかる観点から、絶縁性基板は、窒化ケイ素を主体とするものであり、焼結助剤として、希土類元素酸化物( $RE_2O_3$ )を1~10モル%含有し、且つ酸化ケイ素( $SiO_2$ )を5~30モル%の割合で含有し、 $SiO_2/RE_2O_3$ モル比が2~5であることが望ましい。

【0030】なお、この酸化ケイ素量は、焼結体全体中の全酸素量から希土類元素酸化物中に化学量論的に結合する酸素分を差し引いた残りの酸素分を $SiO_2$ 換算した量である。

【0031】また、組織的には、平均粒径1 $\mu m$ の窒化ケイ素結晶相と、その粒界相には、均一に分散され、且つ窒素を固溶した粒界結晶相が存在することが耐酸化性を高める上で望ましい。

【0032】さらに、絶縁性基板を形成する窒化ケイ素質焼結体中には、周期律表第4a、5a、6a族元素金

属や、それらの炭化物、窒化物、珪化物、または、SiCなどは、分散粒子やウィスカーとして本発明の焼結体に存在しても特性を劣化させるような影響が少ないことから、これらを周知技術のに基づき、適量添加して複合材料として特性の改善を行うことも当然可能である。

【0033】次に、本発明のセラミックヒータを製造するための方法について説明する。まず、絶縁性基板用を作製するにあたり、原料粉末として窒化ケイ素粉末に対して、焼結助剤として希土類元素酸化物および酸化ケイ素を添加する。

【0034】窒化ケイ素粉末は、それ自体 $\alpha$ -Si, N,  $\beta$ -Si, N, のいずれでも用いることができ、それらの粒径は平均で0.1~1.2 $\mu$ mが好ましい。

【0035】また、希土類元素酸化物は、窒化ケイ素に対して2~10モル%、酸化ケイ素を5~30モル%の割合で添加する。この時、酸化ケイ素は、窒化ケイ素粉末中に含まれる不純物酸素を酸化ケイ素換算した量も含める。また、希土類元素酸化物と酸化ケイ素とは、モル比で2~5となる比率で混合することが望ましい。

【0036】上記の比率で添加した組成物に、さらに成形用の有機バインダーを添加したものをボールミル等により混合粉碎する。このようにして得られた混合粉末を公知の成形方法、例えば、プレス成形、鋳込み成形、押出し成形、ドクターブレード法、ロールコンパクション法などにより所望の形状に成形する。

【0037】次に、得られた成形体の表面に、発熱体を形成する発熱体ペーストを発熱体パターンにスクリーン印刷法等により印刷塗布する。発熱体ペーストは、固形成分組成として、W、Mo、Taもしくはその炭化物の群から選ばれる少なくとも1種を40~90体積%、窒化ケイ素、希土類元素および酸化ケイ素からなる窒化ケイ素成分を10~60体積%の割合とし、窒化ケイ素成分中においては、窒化ケイ素が60~90モル%、希土類元素酸化物(Re, O<sub>2</sub>)が2~10モル%、酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)が5~30モル%の割合で配合し、且つSiO<sub>2</sub>/Re, O<sub>2</sub>モル比が2~5となるように混合する。また、ペースト化にあたって、適当な有機バインダーとともに $\alpha$ -テルピネオール等の溶剤を適量添加混合してペースト化したものが用いられる。

【0038】発熱体ペーストを印刷塗布した窒化ケイ素

質成形体に対して、同様にして作製した絶縁性基板用の窒化ケイ素質成形体を積層するか、あるいは棒状体の成形体の表面に、発熱体ペーストを印刷塗布した窒化ケイ素質成形体を巻き付けることによって、発熱体を絶縁性基板内に埋設することができる。

【0039】このようにして作製したヒータ成形体を、窒素などの非酸化性雰囲気中で焼成して、絶縁性基板および発熱体ともに相対密度が95%以上となるように焼成する。

10 【0040】具体的な焼成方法としては、窒素ガス加圧焼成法が最も望ましい。窒素ガスの加圧なしに緻密化することも可能であるが、この場合、発熱体のケイ化反応が進行して、冷却時に熱膨張差によってクラックが発生するため、セラミックヒータの耐久性が劣化してしまう。

【0041】また、窒素ガスの圧力は、発熱体のケイ化を抑制する上では、4気圧以上が望ましい。また、過度のガス圧は緻密化を阻害してしまうために、窒素ガス圧力は、4~200気圧、特に9~100気圧が望まし

20 い。【0042】また、焼成温度は、1700℃よりも低いと、十分な緻密化ができず、発熱体と絶縁性基板中にボイドが形成さやすく、1900℃よりも高いと、絶縁性基板および発熱体中において助剤である希土類元素酸化物、酸化ケイ素の偏析や、もしくは発熱体と酸化ケイ素との化学反応による抵抗の上昇を招くため、1700~1900℃の温度範囲であることが望ましい。

30 【0043】また、上記窒素ガス加圧焼成法によって相対密度95%以上に緻密化した後、熱間静水圧焼成法により、不活性ガス或いは窒素ガスによる1000気圧以上の圧力下で1600~1900℃で焼成してさらに緻密化を図ることもできる。

【0044】

【実施例】窒化ケイ素粉末(BET比表面積9m<sup>2</sup>/g、 $\alpha$ 率99%、酸素量1.0重量%)と希土類元素酸化物粉末と酸化ケイ素粉末を用いて、表1の組成からなる発熱体ペースト組成物を調製した。

【0045】

【表1】

40

組成 No.	発熱体組成 (体積%)			Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 成分組成 (モル%)				$\frac{\text{SiO}_2}{\text{RE}_2\text{O}_3}$
	主相	量	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 成分	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	量	SiO <sub>2</sub>	
A	W	90	10	残部	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	9	3.0
B	W	88	12	残部	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	12	2.4
C	W	90	10	残部	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	16	4.0
D	WC	90	10	残部	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	9	3.0
E	Mo	90	10	残部	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	10	2.5
F	W	80	20	残部	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	15	3.0
G	Ta	90	10	残部	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	12	2.4
H	W	90	10	残部	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	4	1.0
I	W	90	10	残部	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	20	6.7
J	W	88	12	残部	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	1.0

【0046】一方、絶縁性基板用として、上記と同様の粉末を用いて、窒化ケイ素84モル%、希土類元素酸化物4モル%、酸化ケイ素12モル%の組成で調合後、ドクターブレード法にてテープ成形体を作製した。なお、絶縁性基板中における希土類元素と、それに印刷する発熱体中の希土類元素とは同一の種類となるように配合した。

【0047】作製したテープ成形体に表1の組成のペーストを印刷した後、テープ成形体と同一組成からなる径4mmの棒状成形体に巻き付けヒーター前駆体とした。この成形体を炭化ケイ素質の匣鉢に入れて、表2の条件で焼成して、セラミックヒータを作製した。

【0048】得られたセラミックヒータに対して、発熱体の断面をSEMにより観察して、主相とケイ化物の面積比率を測定してこれを発熱体におけるケイ化率とした。

【0049】また、発熱体における主相の粒界中の結晶相をX線回折測定によって同定した。さらに、粒界結晶中の窒素量についてTEM分析を行いその窒素量を求めるとともに、ブライメトリックス法によって、主相の平均粒径を求めた。さらに、発熱体の気孔率について、SEM観察による画像解析から気孔の面積比率を測定した。いずれも結果は表2に示した。

【0050】耐久性の評価にあたり、セラミックヒータに1500℃加熱条件の直流電圧を5分間ON／2分間OFFを1サイクルとして1000サイクル印加した後の抵抗を測定し、抵抗変化率（（初期抵抗－試験後抵抗）／初期抵抗×100（%））を求めた。結果は、表2に示した。

【0051】

【表2】

試料 No.	発熱体 組成	焼成温度 (°C)	窒素圧 (atm)	主相	主相の 割合率	発熱体 結晶相 注1)	発熱体 結晶相 中の窒素量 (重量%)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 相 平均粒径 (μm)	気孔率 (%)	耐久性 (%)
1	A	1850	50	W	5	DS	5	5	3	3
*2	A	1650	10	発熱体緻密化せず						
*3	A	1900	1	WSi <sub>2</sub>	95	DS	7	0.3	3	断線
4	B	1800	100	W	3	DS	2	3	8	5
5	C	1850	200	W	0	DS	8	5	10	7
6	D	1850	50	WC	10	DS	2	5	4	8
7	E	1820	80	Mo	0	DS	3	4	7	7
*8	F	1850	60	W	7-7-7	なし	7	10	20	評価不能
9	G	1870	30	Ta	20	DS	3	7	5	6
*10	H	1900	80	W	3	7-7-7	—	10	10	25
11	E	1850	4	Mo	40	DS	3	4	7	15
*12	I	1850	80	W	2	DS	10	5	20	30
*13	J	1900	80	W	3	7-7-7	—	5	13	25

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。  
注1) DS: ダイシリケート結晶相 (RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

【0052】表2の結果から明らかなように、本発明に従い、発熱体のW、Mo、Taもしくはその炭化物の群から選ばれる少なくとも1種からなる主相、窒化ケイ素相の粒界に希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相が析出し、且つ気孔率が10%以下の本発明の試料No.1、4~7、9、11はいずれも耐久性試験において、抵抗変化率が15%以下の優れた耐久性を示した。

【0053】これに対して、主相がWSi<sub>2</sub>等のケイ化物から構成される試料No.3では、発熱体は緻密質であったが、耐久性試験において異常発熱による発熱体の断線が発生した。

【0054】また、粒界に希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相が析出した場合においても、気孔率が10体積%よりも大きい試料No.12では、抵抗変化率が25%以上と大きく酸化雰囲気中での耐久性に劣るものであった。さらに、気孔率が10体積%以下であっても粒界がアモルファスからなる試料No.10、13でも同様に耐久性の劣るものであった。

【0055】なお、実施例における絶縁性基板においては、窒化ケイ素主相の粒界に、ダイシリケート結晶相が析出していることをX線回折測定によって確認した。

【0056】

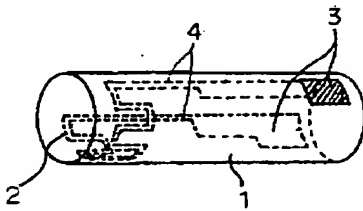
11

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のセラミックヒータは、発熱体を金属、あるいは炭化物を主相として、窒化ケイ素相との粒界に、希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相が析出した緻密質によって構成することにより、セラミックヒータの酸化性雰囲気中での高温発熱状態での発熱体の抵抗変化等を抑制し、安定した発熱特性を有する耐久性に優れたヒータを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のセラミックヒータの概略斜視図である。

【図 1】



12

\* 【図 2】本発明のセラミックヒータにおける発熱体の組織を説明するための概略図である。

【符号の説明】

- 1 絶縁性基板
- 2 発熱体
- 3 電極部
- 4 リード部
- 5 主相
- 6 窒化ケイ素相
- 7 希土類元素酸化物-酸化ケイ素結晶相

10  
\*

【図 2】

